

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-160360

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl.

C23C 24/02
// C22C 1/10

(21)Application number : 10-346614

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 19.11.1998

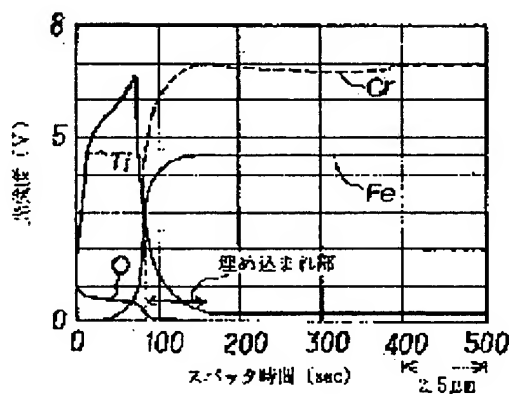
(72)Inventor : UNNO SHIGERU
FUKUSHIMA YASUMASA
KATO YASUSHI
NAGAYAMA KATSUHIRO

(54) HYDROPHILIC METALLIC MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a hydrophilic metallic material having a metallic oxide particle coating layer free from the coexistence of a binder or the like and small in the contact angle with water, and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: This hydrophilic metallic material is the one in which, on the surface of a base material metal, one or \geq two kinds of metallic oxide particles selected from the groups consisting of TiO_2 , ZnO , SnO_2 , SrTiO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 and Fe_2O_3 are buried. Furthermore, as for the method for producing the hydrophilic metallic material, a soln. contg. the metallic oxide particles is adhered to the surface of the base material metal, and after that, the obt'd. base material metal is subjected to roll pressurizing and/or sliding with a member for sliding.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C23C 24/02

C23C 24/02

4K020

// C22C 1/10

C22C 1/10

F 4K044

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全11頁)

(21) 出願番号 特願平10-346614
 (22) 出願日 平成10年11月19日 (1998. 11. 19)

(71) 出願人 000001258
 川崎製鉄株式会社
 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
 (72) 発明者 海野 茂
 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
 (72) 発明者 福島 康雅
 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
 (74) 代理人 100099531
 弁理士 小林 英一

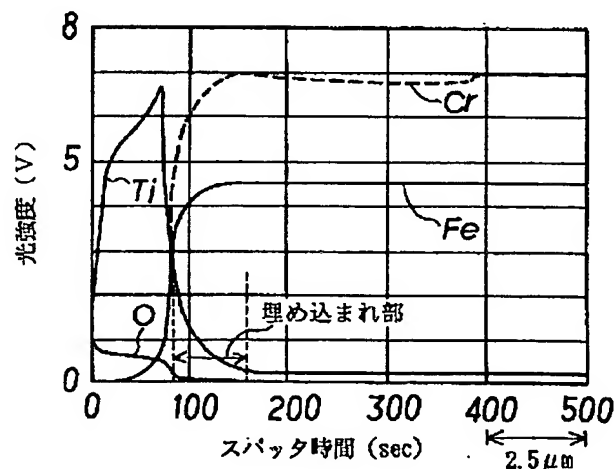
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水性金属材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 バインダなどが混在しない金属酸化物粒子被覆層を有し、水との接触角が小さい親水性金属材およびその製造方法の提供。

【解決手段】 基材金属の表面に、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SrTiO_3 、 WO_3 、 Bi_2O_3 および Fe_2O_3 からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属酸化物粒子が埋め込まれている親水性金属材、および、基材金属の表面に、金属酸化物粒子を含有する溶液を付着せしめた後、得られた基材金属にロール加圧および/または摺動用部材との摺動を施す親水性金属材の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材金属の表面に、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SrTiO_3 、 WO_3 、 Bi_2O_3 および Fe_2O_3 からなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上の金属酸化物粒子が埋め込まれていることを特徴とする親水性金属材。

【請求項 2】 基材金属の表面に、金属酸化物粒子を含む溶液を付着せしめた後、得られた基材金属にロール加圧および／または摺動用部材との摺動を施すことを特徴とする親水性金属材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、親水性金属材およびその製造方法に関し、特に水との接触角が小さい親水性金属材およびその製造方法に関する。本発明の親水性金属材は、冷蔵庫の内部の天井など水滴の滴下防止が要求される結露水滴付着防止用金属材として好適に使用できる。

【0 0 0 2】また、本発明の親水性金属材は、美麗な外観が要求される外装材など水滴の成長の防止が要求される金属材として好適に使用できる。

【0 0 0 3】

【従来の技術】従来、厨房用冷蔵庫などの内壁の金属表面に水滴が生じることがある。この水滴には、しばしば細菌などが繁殖することがあり、その水滴が例えば天井に付着、成長し、滴下して食品などに混入することは、衛生面からあってはならないことである。

【0 0 0 4】そのため、水滴が滴下するような場合には、食品をラップなどで包み、水滴が直接かからないようにしているのが現状である。業務用冷蔵庫を例に挙げれば、天井から水滴が滴下しなければ、衛生面の向上が達成できると共に、食品をラップなどで包む必要がなくなり、業務上の工程が簡略化できる。

【0 0 0 5】水滴が滴下しないようにするためには、冷蔵庫内において、天井の水滴が側壁を伝わって流れ落ちるようにすれば良い。この金属表面の水分が滴下することなく、側壁を伝わって流れ落ちるようにするために、金属表面を親水化して、水との接触角を小さくする方法が考えられている。

【0 0 0 6】また、美麗な外観を要求される建造物の外装材の汚れを防止するために、外装材表面を親水化する方法が検討されている。前記した金属表面からの水分の滴下を防止し、水滴が側壁を伝わって流れ落ちるようにするためには、金属と水の接触角が小さくなれば良く、このための親水性付与方法として、金属表面に光触媒性材料であるチタニア（二酸化チタン、 TiO_2 ）を塗布する方法が挙げられる。

【0 0 0 7】光触媒材料であるアナターゼ型チタニアを塗布する材料の親水化処理に関して、基材である金属やプラスチック材料などに、光触媒性材料であるアナターゼ型チタニアと、シリカ（二酸化珪素、 SiO_2 ）からなる

被膜を形成した材料を用い、被膜表面のアナターゼ型チタニアが紫外線照射による光励起によって親水化する複合材料が開発されている（国際公開番号 W096/29375 号参照）。

【0 0 0 8】上記した複合材料においてシリカを含有する被膜を用いる一つの理由は、シリカが、光触媒性材料であるアナターゼ型チタニアを固定するためのバインダーの役割を担っているためであり、チタニア単独では基材に固定化されない。すなわち、基材にチタニアを固定するためにはシリカが必須となるが、金属との密着性に限界があり、また被覆するためには、高温焼付けや紫外線照射などの処理が必要となり、経済上好ましくない。

【0 0 0 9】その他に、金属表面にチタニアを被覆する方法として、金属 Ti と V の浸透材を、 C が 0.03wt% 以下の母材鋼表面に拡散浸透させた後、500℃以上 1000℃以下の温度条件下で酸化処理を施し、表面に Ti と V の複合酸化物層を形成した脱硝触媒用の鋼の製造方法が挙げられる（特開平 5 - 168935 号公報参照）。しかしながら、この方法では、金属 Ti などを酸化処理する熱処理工程が必須となり、簡易な工程でチタニアなどの酸化物層を形成することはできない。

【0 0 1 0】また、フィルムコートした金属や塗装した金属を基材として、その上に光触媒粒子含有懸濁液を塗布するか、もしくは該懸濁液に上記した基材を浸漬することによって、該基材表面に光触媒粒子を固定し、親水化する方法が開示されている（特開平 9 - 77535 号公報参照）。上記した方法の場合、光触媒粒子を金属表面に固定するために、予め、金属表面へフィルムコートを実施するか、または塗装を実施することが必須となる。

【0 0 1 1】また、上記した方法の場合、親水性金属材を建造物の外装材として用いる場合、親水性を付与した被膜による汚染防止効果を長期間持続することが困難である。また、ガラス、プラスチックなどの基材表面に、シリカ、アルミナ、酸化錫、およびシリコン原子に結合されたオルガノ基の少なくとも一部が水酸基に置換されたシリコンと TiO_2 粒子を混合して塗布、熱処理することで光触媒粒子を固定し、親水化する方法が開示されている（特開平 9 - 78274 号公報参照）。

【0 0 1 2】しかし、上記した方法の場合、被膜密着性維持のため、特殊なシリコンとチタニアなどとの混合が必要となる。また、金属、ステンレス鋼板、ガラスなどの基材上に、第 1 層として銅などの導電性物質、シリカなどを被覆し、第 2 層として TiO_2 ゼルなどの光触媒を塗布した後、焼成する方法（特開平 9 - 226041 号公報）、あるいは Ti ゼルをコーティング塗布し、紫外線照射などによって水酸基を固定する方法（特開平 9 - 225387 号公報参照）が開示されている。

【0 0 1 3】しかし、これらの方法は、得られる表面の水との接触角は小さくなるが、いずれの方法も光触媒を固定するためにシリカなどのバインダーが必須となり、

焼成や紫外線照射によって金属表面の酸化や密着不良などの問題が生じる。また、特開平10-18082号公報、特開平10-18083号公報には、チタン酸コロイド陰イオンや Ti^{4+} イオン、 TiO_2 コロイドを電解によって基材に被覆する方法が開示されている。

【0014】しかし、これらの方法は、電解工程が必須となり、簡便にチタニアなどを被覆することは困難である。上述のように、簡易な工程で光触媒性材料であるチタニアだけを付与できる金属材の製造方法、および長時間に渡って金属表面の親水性を保持することが可能な金属材は従来の技術では得ることができなかった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記した従来技術の問題点を解決し、バインダなどが混在しない金属酸化物粒子被覆層を有し、水との接触角が小さい親水性金属材および該親水性金属材を簡易な工程で製造することが可能な親水性金属材の製造方法を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、チタニア粒子など金属酸化物粒子の金属材表面への固定化方法について検討、実験を重ねた。その結果、チタニア粒子など光触媒性材料を金属の表面に付着せしめた後、非加熱下で金属の表面をロール加圧などによって加圧するかもしくは金属の表面と摺動用部材とを摺動せしめることによって、バインダなどが混在しない金属酸化物粒子が埋め込まれている層を有し、水との接触角が極めて小さい親水性金属材を得ることが可能であることを見出した。

【0017】すなわち、第1の発明は、基材金属の表面に、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 $SrTiO_3$ 、 WO_3 、 Bi_2O_3 および Fe_2O_3 からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属酸化物粒子が埋め込まれていることを特徴とする親水性金属材である。前記した第1の発明においては、前記金属酸化物粒子が前記基材金属の表面から $1\mu m$ 以上の深さまで埋め込まれていることが好ましい（第1の発明の第1の好適態様）。

【0018】また、前記した第1の発明、第1の発明の第1の好適態様においては、前記親水性金属材が、平均粒径が $10\mu m$ 以下の金属酸化物粒子を用いて得られる親水性金属材であることが好ましい（第1の発明の第2の好適態様、第3の好適態様）。また、前記した第1の発明、第1の発明の第1の好適態様～第3の好適態様においては、前記基材金属が鋼であることが好ましい（第1の発明の第4の好適態様～第7の好適態様）。

【0019】また、前記した第1の発明、第1の発明の第1の好適態様～第7の好適態様においては、前記基材金属が圧延鋼板であることが好ましい（第1の発明の第8の好適態様～第15の好適態様）。さらに、前記した第1の発明の第8の好適態様～第15の好適態様において

は、前記圧延鋼板がステンレス鋼板もしくは炭素含有量が $0.02wt\%$ 以下の普通鋼板であることが好ましい（第1の発明の第16の好適態様～第23の好適態様）。

【0020】前記した第1の発明、第1の発明の第1の好適態様～第23の好適態様の親水性金属材は、結露水滴付着防止用金属材として好適に用いることができる。第2の発明は、基材金属の表面に、金属酸化物粒子を含有する溶液を付着せしめた後、得られた基材金属にロール加圧および／または摺動用部材との摺動を施すことを特徴とする親水性金属材の製造方法である。

【0021】前記した第2の発明においては、前記金属酸化物粒子が、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 $SrTiO_3$ 、 WO_3 、 Bi_2O_3 および Fe_2O_3 からなる群より選ばれる1種または2種以上の粒子であることが好ましい（第2の発明の第1の好適態様）。また、前記した第2の発明、第2の発明の第1の好適態様においては、前記金属酸化物粒子の平均粒径が $10\mu m$ 以下であることが好ましい（第2の発明の第2の好適態様、第3の好適態様）。

【0022】また、前記した第2の発明、第2の発明の第1の好適態様～第3の好適態様においては、前記基材金属が鋼であることが好ましい（第2の発明の第4の好適態様～第7の好適態様）。また、前記した第2の発明、第2の発明の第1の好適態様～第7の好適態様においては、前記基材金属が圧延鋼板であることが好ましい（第2の発明の第8の好適態様～第15の好適態様）。

【0023】また、前記した第2の発明の第8の好適態様～第15の好適態様においては、前記圧延鋼板の表面粗さが、算術平均粗さ(Ra) $\leq 2\mu m$ であることが好ましい（第2の発明の第16の好適態様～第23の好適態様）。また、前記した第2の発明の第8の好適態様～第23の好適態様においては、前記圧延鋼板がステンレス鋼板もしくは炭素含有量が $0.02wt\%$ 以下の普通鋼板であることがより好ましい。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明における親水性金属材は、基材金属の表面に金属酸化物粒子を埋め込んだ親水性金属材である。なお、本発明における親水性金属材とは、該金属材の水との接触角が 20° 以下、より好ましくは 10° 以下の金属材として定義される。

【0025】本発明における基材金属としては、圧延鋼板、めっき鋼板、アルミニウム板、銅板などの板状物あるいは帯状物あるいはその他の任意形状の金属材を用いることができる。圧延鋼板としては、例えば冷延ステンレス鋼板、熱延ステンレス鋼板、冷延普通鋼板、熱延普通鋼板などを用いることができる。

【0026】めっき鋼板としては、亜鉛めっき鋼板、亜鉛-ニッケル系合金めっき鋼板などの亜鉛系合金めっき鋼板、鋳めっき鋼板、クロムめっき鋼板などを用いることができる。本発明における基材金属としては、耐食

性、強度、経済性の面から、銅を用いることが好ましく、同様の理由で、ステンレス鋼、炭素含有量が0.02wt %以下の普通鋼を用いることがより好ましい。

【0027】また、本発明における基材金属としては、圧延鋼板を用いることが好ましい。これは、基材金属として圧延鋼板を用いることによって、その表面の平滑性によって、金属酸化物粒子を付着せしめた後の該鋼板のロール加圧、摺動用部材との摺動によって、基材金属の表面全体に金属酸化物粒子を均一に埋め込むことが可能となるためである。

【0028】さらに、基材金属として圧延鋼板を用いるに際しては、上記した理由から、基材金属として、表面粗さが、算術平均粗さ(Ra) $\leq 2 \mu\text{m}$ である圧延鋼板を用いることがより好ましい。金属酸化物粒子としては、TiO₂、ZnO、SnO₂、SrTiO₃、WO₃、Bi₂O₃ およびFe₂O₃ からなる群より選ばれる1種または2種以上で構成される金属酸化物粒子を用いることが好ましい。

【0029】また、この中でもTiO₂は無害であり、化学的に安定であり、最も好ましい。また、TiO₂としては、アナターゼ型、ルチル型または非晶質のいずれも利用することができるが、光触媒作用の効果はルチル型チタニアよりアナターゼ型チタニアが優れるため、主成分としてアナターゼ型チタニアを用いることが好ましい。

【0030】さらに、アナターゼ型チタニアは、非常に細かな微粒子の分散ゾルとして入手が比較的容易であり好ましい。次に、基材金属の表面に金属酸化物粒子を埋め込み、固定するための方法を示す。

〔基材金属への金属酸化物粒子含有溶液の塗布：〕すなわち、まず、基材金属の金属酸化物粒子を付着させる面を十分に洗浄して汚れを除去した後、基材金属の表面に

金属酸化物粒子含有溶液を付着させる。

【0031】金属酸化物粒子含有溶液としては、酸化物を水や有機溶媒中に分散させた分散液、または溶解させた溶液で、酸化物は通常の結晶性粒子の他に、ゾル、ゲル、あるいは非晶質物質でも良い。本発明においては、金属酸化物粒子含有溶液として金属酸化物粒子の分散液を用いることが好ましい。

【0032】溶媒としては、水または有機溶剤が使用できる。金属酸化物粒子含有溶液中の金属酸化物粒子の平均粒径は、10 μm 以下が好ましく、より好ましくは0.5 μm 以下である。本発明における平均粒径は、回折X線の幅を利用するラインブロードニング法により測定した粒径の平均値で定義される。

【0033】また、非晶質の酸化物粒子の場合は、コールターカウンター法により測定する。上記した平均粒径の金属酸化物粒子を用いることによって、本発明における加圧法、摺動法による基材金属表面層の内部への金属酸化物粒子の埋め込みが十分進行する。

【0034】また、金属酸化物粒子は、基材金属の表面から1 μm 以上の深さまで埋め込まれていることが好ま

しい。これは、埋め込む深さが1 μm 未満の場合、基材金属の表面の摩耗あるいは浸食によって、早期に金属酸化物粒子が失われてしまうからである。金属酸化物粒子含有溶液中の金属酸化物粒子の濃度は、0.01~75重量%が好適である。

【0035】濃度が0.01重量%未満の場合、金属酸化物粒子が金属表面に十分埋め込み、固定されず、十分な親水性が得られない。逆に、濃度が75重量%を超え、金属酸化物粒子が基材金属表面に過剰に付着した場合、金属表面に干渉色などの着色が生じてしまう。金属酸化物粒子含有溶液を基材金属表面に塗布し、付着させる際の塗布方法は、スプレー法、浸漬法、コーター法などを用いることができ、塗布方法は特に制限されるものではない。

【0036】また、本発明においては、金属材の水との接触角を小さくし、親水性を付与するために、基材金属表面に金属酸化物粒子を固形分として30mg/m² 以上付着することが好ましい。これは、金属酸化物粒子の付着量が30mg/m² 未満の場合、得られる金属材の水との接触角を10°以下とすることが困難なためである。

【0037】逆に、金属酸化物粒子の付着量を過剰としても、親水性は付与できるが、金属表面に干渉色などの着色が生じるため、金属酸化物粒子の付着量は1500mg/m² 以下が好ましい。

〔基材金属表面への金属酸化物粒子の埋め込み：〕次に、金属酸化物粒子を塗布、付着せしめた基材金属の表面をロール加圧などによって加圧するか、もしくは金属酸化物粒子を塗布、付着せしめた基材金属の表面と摺動用部材とを摺動せしめるか、もしくは加圧しさらに摺動せしめるか、もしくは摺動せしめさらに加圧することによって、基材金属表面の表層部に金属酸化物粒子を埋め込み、固定する。

【0038】加圧力は、制限されるものではないが、1 kgf/mm² 以上、特に基材金属が僅かに変形する程度が好ましい。適正な設定加圧力は、用いる金属酸化物粒子の種類および金属酸化物粒子を埋め込む深さにより異なる。加圧時間は特に制限されず、短時間（瞬時）で良い。

【0039】また、加圧手段は特に限定されず、例えば、スキンプラス圧延、ショットブラスト、ドロービード加工、プレス、ロール加圧、静水圧加圧法などを使用でき、特にスキンプラス圧延法は既存の圧延工程に何ら変更を加えることなく使用できるため好適である。加圧時の雰囲気は特に制限されるものでなく、大気雰囲気中で行うことができる。

【0040】加圧処理後に基材金属表面に未拡散分（埋め込まれない分）の酸化物が残留することがあるが、これは水洗により容易に取り除くことができる。金属酸化物粒子は基材金属の表層に埋め込み、固定されているので、未拡散分の金属酸化物粒子を除去する際に酸化物が

消失したり付着量が大幅に低下することなく、親水性を保持できる。

【0041】一方、金属酸化物粒子を塗布した基材金属の表面を摺動部材と摺動させ金属酸化物粒子を基材金属表面に埋め込む摺動法としては、基材金属表面に予め所定量の金属酸化物粒子を含有する溶液を塗布し、乾燥させた後、乾燥した付着面を研磨粉を固着した羽布などの研磨布や研磨紙、研磨ベルトなどの摺動部材を用いて摺動（：研磨）する方法などが挙げられる。

【0042】摺動法による基材金属表面への金属酸化物粒子の埋め込みに際して予め塗布する金属酸化物粒子含有溶液としては、加圧法の場合と同様に、金属酸化物粒子を水や有機溶媒中に分散させた分散液、または溶解させた溶液を用いることが好ましく、本発明においては、金属酸化物粒子含有溶液として金属酸化物粒子の分散液を用いることがより好ましい。

【0043】これは、金属酸化物粒子の分散液を用いることによって、各々の金属微粒子が凝集することによって生じる金属面との接触不良を改善する効果が得られるためである。金属酸化物粒子としては、通常の結晶性粒子の他に、ゾルの形態、ゲルの形態の金属酸化物を用いることも可能であり、また非晶質の金属酸化物を用いてもよい。

【0044】研磨に用いる研磨粉は、ジルコニア、ダイヤモンド、アルミナ、シリコンカーバイドなどの粉末が好ましい。研磨粉は、200番以上の粒度の細かいもの、特に基材金属表面に意匠性程度の研磨模様が入る程度の粒度の研磨粉が好ましい。研磨時間は特に制限されず、短時間（瞬時）で良い。

【0045】適正な研磨条件は、用いる金属酸化物粒子の種類および金属酸化物粒子を埋め込む深さにより異なる。摺動時の雰囲気も特に制限されるものでなく、大気雰囲気で行うことができる。親水性金属材の親水性については、基材金属表面に露出している金属酸化物粒子が親水性を発揮すると考えられる。

【0046】このため、本発明によれば、基材金属の表面が摩耗あるいは浸食されても、埋め込まれた内部の金属酸化物粒子が新しく露出するため、親水性が低下しない。また、金属材の表面に金属層または合金層が形成されることはなく、このため、金属材の表面の性質、例えば色調などが変わることはない。また、金属酸化物粒子は、加熱されることなく基材金属表面に埋め込まれることが好ましい。

【0047】金属酸化物粒子が加熱されることなく埋め込まれると、金属酸化物の劣化がなく、優れた親水性を得ることが可能となる。また、前記したように、加圧法としてはロール加圧法を、摺動法としては研磨法を用いることができ、ロール加圧法は既存の圧延工程に何ら変更を加える必要がないことから、基材金属としては圧延鋼板など各種金属の圧延板が好適である。

【0048】また、圧延板を用いることによって、基材金属の表面全体に均一に金属酸化物粒子を埋め込むことができる。

【0049】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明する。なお、本実施例における基材金属の算術平均粗さ(Ra)は、JIS B 0601-1994に基づく算術平均粗さ(Ra)を示す。また、金属酸化物粒子の平均粒径は、回折X線によるラインブロードニング法によって5回測定した粒径の平均値(μm)を示す。

【0050】また、基材金属の1種として用いたステンレス鋼板の最表面からの TiO_2 の埋め込み深さとは、下記に示すGDS（：グロー放電発光分析装置）分析におけるTiの深さ方向の分布曲線とFeの深さ方向の分布曲線の交点の位置を基準として、さらに深さ方向に存在するTiの最深部までの距離として定義される。

（実施例1）基材金属として、炭素含有量が0.005wt %の普通鋼を素材とする表面粗さが、算術平均粗さ(Ra)=0.8 μm の冷間圧延鋼板、およびフェライト系ステンレス鋼を素材とする表面粗さが、算術平均粗さ(Ra)=0.4 μm の冷間圧延鋼板の2種類を用いた。

【0051】チタニア含有溶液として、平均粒径が20nmのアナターゼ型チタニアから構成され、pHが7の水系チタニアゾル（固形分：30wt%）を使用し、ロールコーターを用いて基材鋼板表面に塗布、乾燥し、付着せしめた。なお、本実施例においては、水系チタニアゾル塗布時のチタニアの付着量（固形分）を10~2000mg/ m^2 の範囲で変えて実験を行い（本発明例1~18）、またチタニアを付着しない基材鋼板（比較例1、2）とも比較した。

【0052】次に、得られたチタニアを付着した鋼板に、温度25℃の条件下で、圧延ロールで10kgf/ mm^2 の加圧力（：圧下率1%のスキンパス処理）を加え、アナターゼ型チタニアを基材鋼板表面の表層部に埋め込み、固定した。この金属材を、中性洗剤を用いて未拡散の酸化物を洗浄し親水性金属材を得た。

【0053】得られた金属材は、その後、中性洗剤を用いて洗浄を行っても何ら外観的な変化は認められなかった。また、ステンレス鋼板を基材金属とした親水性金属材（本発明例15）の表層部におけるチタニアの埋め込み、固定状況をGDS（：グロー放電発光分析装置）で調査した。

【0054】すなわち、GDSにより、親水性金属材の表面から深さ方向のチタニアの分布（Ti、O）を分析した。分析結果を図1に示す。図1に示すように、得られた親水性金属材の最表面から深さ3 μm までTiの存在を確認した。

【0055】また、図1のTi、O、Feの深さ方向の分布から、基材金属であるステンレス鋼板の最表面から深さ2 μm まで TiO_2 が鋼板内に埋め込まれていることが分か

る。また、SEM（：走査電子顕微鏡）によって、ステンレス鋼板を基材金属とした親水性金属材（本発明例15）の微細構造を観察したところ、図2に示すように、表面にチタニアが膜状に存在していることを確認した。

【0056】なお、ケガキ針で傷を付け、チタニアを剥離させ、基材を露出させた部分は白色を示している。さらに、図3に示すように、本発明例15の親水性金属材の薄膜X線回折により、基材に付着、埋め込まれたチタニアがアナターゼ型であることが確認できた。従って、親水性は多少の摩耗などでも消失することはない。

【0057】また、比較として、チタニアを塗布していない基材（ステンレス鋼板）のGDS法による深さ方向分析結果を図4に、SEMによる表面観察結果を図5に示す。次に、得られた金属材と水との接触角の測定および金属材の外観の評価を行った。

【0058】なお、接触角は、30ワット蛍光灯の下で、接触角測定装置で測定し、外観は目視観察で評価した。得られた性能試験結果を、表1に示す。

【0059】

10 【表1】

	基材の金属：普通鋼				基材の金属：ステンレス鋼		
	7ナターゼ型チタニア塗布、付着量 (mg/m ²)	金属材と水との接触角 (°)	金属材表面の外観		7ナターゼ型チタニア塗布、付着量 (mg/m ²)	金属材と水との接触角 (°)	金属材表面の外観
本発明例1	10	20	問題無し	本発明例10	10	20	問題無し
本発明例2	20	15	問題無し	本発明例11	20	15	問題無し
本発明例3	30	10	問題無し	本発明例12	30	10	問題無し
本発明例4	100	8	問題無し	本発明例13	100	8	問題無し
本発明例5	500	5	問題無し	本発明例14	500	5	問題無し
本発明例6	1000	3	問題無し	本発明例15	1000	3	問題無し
本発明例7	1500	2	問題無し	本発明例16	1500	2	問題無し
本発明例8	1600	2	着色*有り	本発明例17	1600	2	着色*有り
本発明例9	2000	2	着色*有り	本発明例18	2000	2	着色*有り
比較例1	0	80	問題無し	比較例2	0	70	問題無し

備考）*：干渉色

（実施例2）基材金属として、炭素含有量が0.010wt %の普通鋼を素材とする表面粗さが、算術平均粗さ(Ra)=1.2 μmの冷間圧延鋼板、およびフェライト系ステンレス鋼を素材とする表面粗さが、算術平均粗さ(Ra)=0.8 μmの冷間圧延鋼板の2種類を用いた。

【0060】チタニア含有溶液として、平均粒径が20nmのアナターゼ型チタニアから構成され、pHが7の水系チタニアゾル（固形分：30wt%）を使用し、ロールコーターを用いて鋼板表面に塗布、乾燥し、付着せしめた。なお、本実施例においては、水系チタニアゾル塗布時のチタニアの付着量（固形分）を10～2000mg/m²の範囲で変えて実験を行い（本発明例19～本発明例36）、またチタニアを付着しない基材鋼板（比較例3、4）とも比較した。

【0061】次に、400番の研磨粉（：シリコンカーバイド）を接着剤で固定した羽布を用いて、得られた鋼板のチタニア付着面を研磨し、アナターゼ型チタニアを鋼板表面の表層部に埋め込み、固定した。この金属材を、中性洗剤を用いて未拡散の酸化物を洗浄し、親水性金属材を得た。

【0062】得られた金属材は、その後、中性洗剤を用いて洗浄を行っても何ら外観的な変化は認められなかつ

た。また、ステンレス鋼板を基材とした親水性金属材（本発明例31）の表層部におけるチタニアの埋め込み、固定状況をGDSで調査した。すなわち、GDSにより、親水性金属材の表面からの深さ方向のチタニアの分布（Ti、O）を分析した。

【0063】分析結果を図6に示す。図6に示すように、得られた親水性金属材の最表面から深さ2 μmまでTiの存在を確認した。また、図6のTi、O、Feの深さ方向の分布から、基材であるステンレス鋼板の最表面から深さ1.7 μmまでTiO₂が鋼板内に埋め込まれていることが分かる。

【0064】また、本発明例31の親水性金属材の微細構造をSEMにより観察したところ、図7に示すように、チタニア（灰色）が、キズ、クラック、粒界に沿って保持（島状に分布）されていることが分かった。この結果、本発明の親水性金属材の親水性は、多少の摩耗を受けても消失することがないことが分かった。

【0065】次に、得られた金属材と水との接触角の測定および金属材の外観の評価を行った。なお、接触角は、30ワット蛍光灯の下で、接触角測定装置で測定し、外観は目視観察で評価した。得られた性能試験結果を、表2に示す。

【0066】表1、表2から明らかなように、加圧処理または摺動処理によってアナターゼ型チタニアを金属の表面に埋め込み、固定することによって、得られる金属材料と水との接触角が 20° 以下となり、アナターゼ型チタニアの塗布量（固形分）を $30\text{mg}/\text{m}^2$ 以上とすることによ

って、得られる金属材料と水との接触角が 10° 以下の親水性金属材料が得られることが分かった。

【0067】

【表2】

	基材の金属：普通鋼				基材の金属：ステンレス鋼		
	7ナノ型チタニア塗布、付着量 (mg/m^2)	金属材料と水との接触角 ($^{\circ}$)	金属材料表面の外観		7ナノ型チタニア塗布、付着量 (mg/m^2)	金属材料と水との接触角 ($^{\circ}$)	金属材料表面の外観
本発明例19	10	20	問題無し	本発明例28	10	20	問題無し
本発明例20	20	15	問題無し	本発明例29	20	15	問題無し
本発明例21	30	10	問題無し	本発明例30	30	10	問題無し
本発明例22	100	8	問題無し	本発明例31	100	8	問題無し
本発明例23	500	5	問題無し	本発明例32	500	5	問題無し
本発明例24	1000	3	問題無し	本発明例33	1000	3	問題無し
本発明例25	1500	2	問題無し	本発明例34	1500	2	問題無し
本発明例26	1600	2	着色*有り	本発明例35	1600	2	着色*有り
本発明例27	2000	2	着色*有り	本発明例36	2000	2	着色*有り
比較例3	0	80	問題無し	比較例4	0	70	問題無し

備考）*：干渉色

（実施例3）アナターゼ型チタニア含有ゾルに代えて、水系酸化錫ゾル（酸化錫平均粒径： 10nm ）、水系チタン酸ストロンチウムゾル（チタン酸ストロンチウム平均粒径： 20nm ）を用い、これらの金属酸化物粒子含有ゾルの基材鋼板への塗布時の金属酸化物粒子付着量（固形分）を $1000\text{mg}/\text{m}^2$ とした以外は実施例1と同様にして親水性金属材料を得た（本発明例37～40）。

【0068】次に、実施例1と同様に、得られた金属材料と水との接触角の測定および外観の評価を行った。得られた性能試験結果を、表3に示す。なお、得られた親水性金属材料を中性洗剤によって洗浄しても何ら外観の変化はなかった。

【0069】

30 【表3】

	基材の金属：普通鋼				基材の金属：ステンレス鋼		
	金属酸化物粒子の種類	金属材料と水との接触角 ($^{\circ}$)	金属材料表面の外観		金属酸化物粒子の種類	金属材料と水との接触角 ($^{\circ}$)	金属材料表面の外観
本発明例37	酸化錫	15	問題無し	本発明例39	酸化錫	15	問題無し
本発明例38	チタン酸ストロンチウム	10	問題無し	本発明例40	チタン酸ストロンチウム	10	問題無し

（実施例4）アナターゼ型チタニア含有ゾルに代えて、水系酸化錫ゾル（酸化錫平均粒径： 10nm ）、水系チタン酸ストロンチウムゾル（チタン酸ストロンチウム平均粒径： 30nm ）を用い、これらの金属酸化物粒子含有ゾルの基材鋼板への塗布時の金属酸化物粒子付着量（固形分）を $1000\text{mg}/\text{m}^2$ とした以外は実施例2と同様にして親水性金属材料を得た（本発明例41～44）。

【0070】次に、実施例1と同様に、得られた金属材料と水との接触角の測定および外観の評価を行った。得られた性能試験結果を、表4に示す。なお、得られた親水性金属材料を中性洗剤によって洗浄しても何ら外観の変化はなかった。

【0071】

【表4】

	基材の金属：普通鋼				基材の金属：ステンレス鋼		
	金属酸化物粒子の種類	金属材料と水との接触角(°)	金属材料表面の外観		金属酸化物粒子の種類	金属材料と水との接触角(°)	金属材料表面の外観
本発明例41	酸化錫	15	問題無し	本発明例43	酸化錫	15	問題無し
本発明例42	チタン酸ストロンチウム	10	問題無し	本発明例44	チタン酸ストロンチウム	10	問題無し

表3、表4から明らかなように、加圧処理または摺動処理によって酸化錫、チタン酸ストロンチウムを金属の表面に埋め込み、固定することによって、得られる金属材料と水との接触角が10°以下の親水性金属材料が得られることが分かった。

【0072】さらに、本発明の親水性金属材料は、バインダが混在していないため、金属材料表面のほぼ全面にチタニア、酸化錫、チタン酸ストロンチウムなどの親水性を付与する金属酸化物粒子が露出し、前記した優れた親水性が得られると共に、金属の表層に酸化物粒子が埋め込まれているため、摩耗を受けても親水性を保持することが可能となった。

(実施例5) 基材金属として、炭素含有量が0.015wt %の普通鋼を素材とする表面粗さが、算術平均粗さ(Ra)=0.9 μmの冷間圧延鋼板、およびフェライト系ステンレス鋼を素材とする表面粗さが、算術平均粗さ(Ra)=0.6 μmの冷間圧延鋼板の2種類を用いた。

【0073】チタニア含有溶液として、平均粒径が20nmのアナターゼ型チタニアから構成され、pHが7の水系チタニアゾル(固形分：30wt%)を使用し、ロールコーターを用いて基材鋼板表面に塗布、乾燥し、付着せしめた。水系チタニアゾル塗布時のチタニアの付着量(固形

分)は500mg/m²とした。次に、得られたチタニアを付着した鋼板に、温度25℃の条件下で、圧延ロールで10kgf/cm²の加圧力(：圧下率1%のスキンパス処理)を加えた。

【0074】次に、さらに、400番の研磨粉(：シリコンカーバイド)を接着剤で固定した羽布を用いて、得られた鋼板のチタニア付着面を研磨し、アナターゼ型チタニアを鋼板表面の表層部に埋め込み、固定した(本発明例45、46)。これらの金属材料を、中性洗剤を用いて未拡散の酸化物を洗浄し、親水性金属材料を得た。

【0075】得られた金属材料は、その後、中性洗剤を用いて洗浄を行っても何ら外観的な変化は認められなかった。次に、実施例1と同様に、得られた金属材料と水との接触角の測定および外観の評価を行った。得られた性能試験結果を、表5に示す。

【0076】表5に示されるように、ロール加圧と摺動用部材による摺動の両者を併用することによっても金属材料と水との接触角が10°以下の親水性金属材料が得られることが分かった。

【0077】

【表5】

	基材の金属：普通鋼				基材の金属：ステンレス鋼		
	金属酸化物粒子の種類	金属材料と水との接触角(°)	金属材料表面の外観		金属酸化物粒子の種類	金属材料と水との接触角(°)	金属材料表面の外観
本発明例45	7ナノ型チタニア	5	問題無し	本発明例46	7ナノ型チタニア	5	問題無し

【0078】

【発明の効果】本発明によれば、バインダなどが混在しない金属酸化物粒子被覆層を有し、水との接触角が小さい親水性金属材料およびその製造方法を提供することが可能となった。また、本発明の親水性金属材料は、金属の表層に酸化物粒子が埋め込まれているため、摩耗を受けても親水性を保持することが可能であるという優れた効果を有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】親水性金属材料表面の深さ方向のTi、Fe、O、Crの分布を示すグラフである。

40 【図2】親水性金属材料表面の金属組織を示す走査電子顕微鏡写真である。

【図3】親水性金属材料の薄膜X線回折結果を示すグラフである。

【図4】チタニアを塗布しない基材金属表面の深さ方向のTi、Fe、O、Crの分布を示すグラフである。

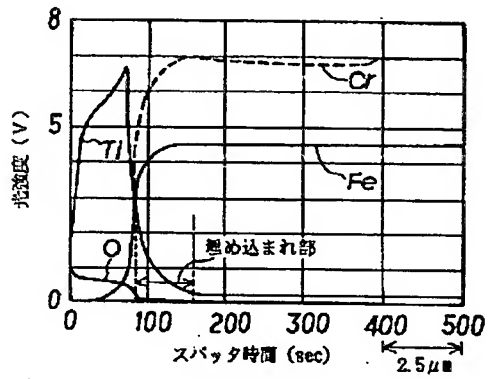
【図5】チタニアを塗布しない基材金属表面の金属組織を示す走査電子顕微鏡写真である。

【図6】親水性金属材料表面の深さ方向のTi、Fe、O、Crの分布を示すグラフである。

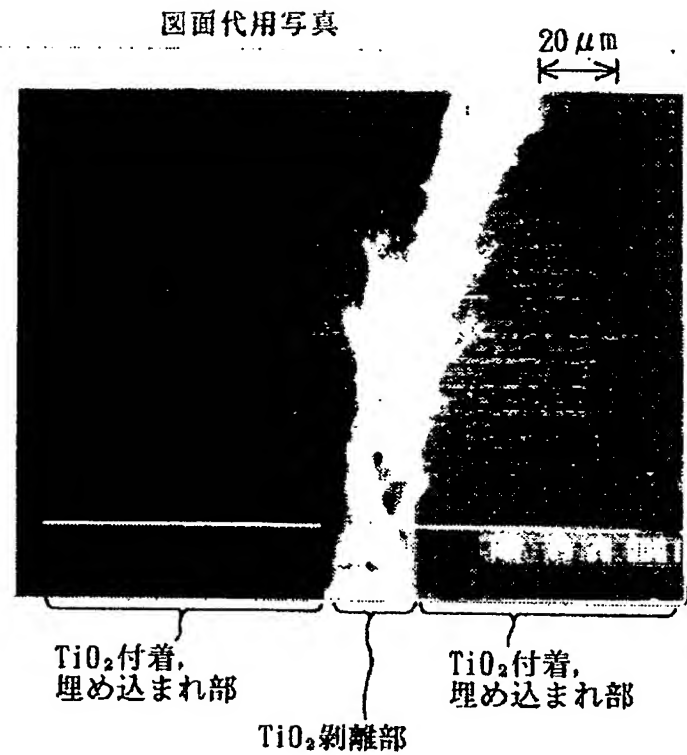
50 【図7】親水性金属材料表面の金属組織を示す走査電子顕

微鏡写真である。

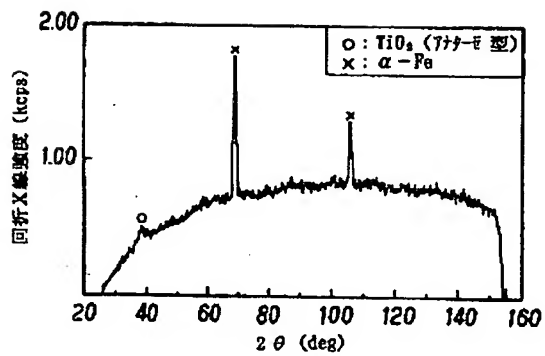
【図1】



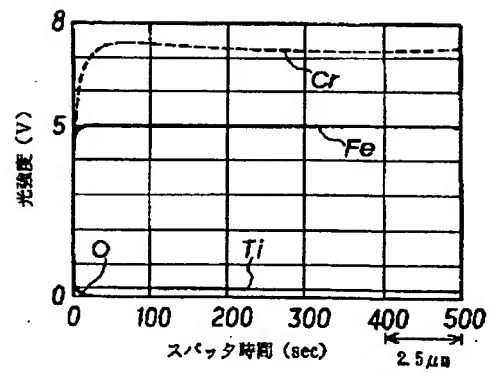
【図2】



【図3】

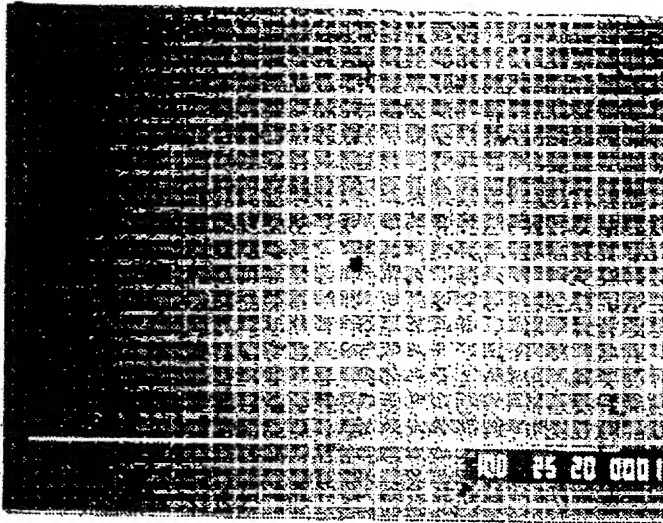


【図4】



【図5】

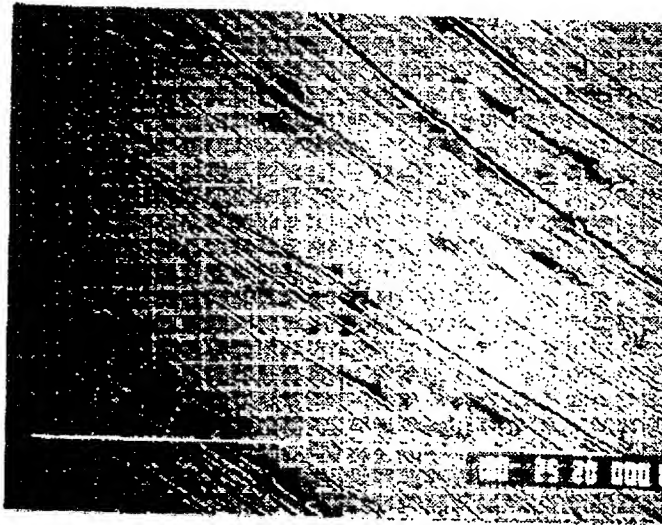
図面代用写真



↔
20 μm

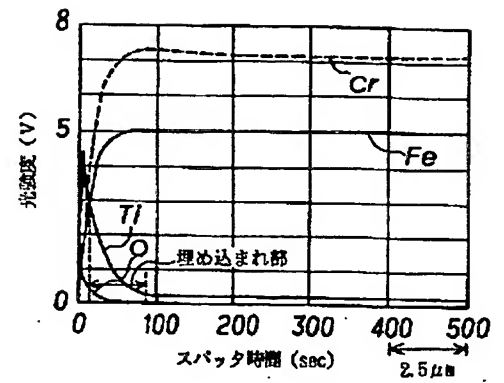
【図7】

図面代用写真



↔
20 μm

【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 康

千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製
鉄株式会社技術研究所内

(72)発明者 長山 勝博

千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製
鉄株式会社技術研究所内Fターム(参考) 4K020 AA22 AA26 AC01 AC04 AC07
BB28

4K044 AA02 AA03 BA12 BB11 CA23

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.